

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY**

**As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160498

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

D21H 19/40

D21H 19/54

D21H 19/60

(21)Application number : 10-340232

(71)Applicant : NIPPON PAPER INDUSTRIES CO  
LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : SATAKE HISAMI  
OHIRA YUKIKO  
TAKANO TOSHIYUKI  
MINAMI TOSHIAKI

## (54) PAPER FOR OFFSET PRINTING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a paper for offset printing capable of controlling the occurrence of troubles such as winding of paper on a blanket cylinder and break and paper dust, suitable for newsprint paper by coating a base paper with a surface treating agent consisting essentially of a starch or a polyvinyl alcohol and colloidal silica.

SOLUTION: A compound A composed of a starch such as an oxidized starch, a cationized starch, etc., or a polyvinyl alcohol and 5-30 wt.% based on the component A of a component B composed of colloidal silica as main components are further mixed with titanium oxide as a component C to give a surface treating agent. An offset printing base paper having 80% deinked pulp and 37-43 g/m<sup>2</sup> weight such as newsprint paper is coated with 0.3-1.0 g/m<sup>2</sup> coated amount (the total of the components A, B and C) of one side of the surface treating agent by a gate roll coater to give the objective paper for offset printing.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

1, 2, 4, 9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-160498

(P2000-160498A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
D 2 1 H 19/40		D 2 1 H 19/40	4 L 0 5 5
19/54		19/54	
19/60		19/60	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-340232

(22) 出願日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 佐竹 寿巳

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大平 由紀子

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100074572

弁理士 河澄 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オフセット印刷用紙

(57) 【要約】

【課題】 表面粘着性及び表面強度が改善され、オフセット印刷時の紙粉堆積が少ない印刷用紙の提供すること。

【解決手段】 印刷用原紙に、澱粉類あるいはポリビニルアルコール、及びコロイダルシリカの2成分を主体とする表面処理剤を含有した塗工層を設ける。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オフセット印刷用原紙に、下記に示す成分Aおよび成分Bの2成分を主体とする表面処理剤を含有した塗工層を設けたオフセット印刷用紙。

成分A：澱粉類あるいはポリビニルアルコール

成分B：コロイダルシリカ

【請求項2】 オフセット印刷用紙が新聞印刷用紙である請求項1記載のオフセット印刷用紙。

【請求項3】 澱粉類が酸化澱粉あるいはカチオン澱粉である請求項1あるいは2記載のオフセット印刷用紙。

【請求項4】 新聞印刷用原紙に、前記成分Aと成分Bの2成分に加えて成分Cとして酸化チタンを含有する表面処理剤を含有した塗工層を設けた請求項1あるいは2記載のオフセット印刷用紙。

【請求項5】 前記成分Aに対する成分Bの添加比率が、5～30重量％である表面処理剤を含有した塗工層を設けた請求項1～4のいずれかに記載のオフセット印刷用紙。

【請求項6】 請求項2記載の新聞印刷用紙において、新聞印刷用紙原紙が坪量 $37\text{g}/\text{m}^2 \sim 43\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の新聞印刷用紙。

【請求項7】 請求項6記載の新聞印刷用紙において、新聞印刷用紙原紙が坪量 $37\text{g}/\text{m}^2 \sim 43\text{g}/\text{m}^2$ の範囲に軽量化し、かつ脱墨バルブを80%重量以上含有することを特徴とする新聞印刷用紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面粘着性及び表面強度が改善され、オフセット印刷時の紙粉堆積の少ないオフセット印刷用紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、印刷技術は、オフセット印刷化、カラー印刷化、高速大量印刷化、自動化など大きな進歩を遂げてきている。これに伴い、印刷用紙に対しても、作業性、印刷適性の面から各種の物性の改良が求められている。

【0003】特に、新聞印刷用紙（新聞用紙、新聞巻取紙）は、一般的に、機械バルブや脱墨バルブ（以下、「脱墨バルブ」を「DIP」と略す。）を主体とする紙であり、中・下級紙に分類される紙でありながら、他方では、指定された時間帯の指定された時間内に、指定された部数を実際に印刷しなければならず、一般印刷用紙以上に厳しい品質を要求される紙である。この点では、新聞印刷用紙は、特殊な紙であり、紙の分類上も独自の分類がされている。最近の新聞印刷用紙は、軽量化、DIPの高配合化などが求められており、これらの点によるマイナス面を克服しながら、各種の改良を行う必要がある。そのような意味からすると、新聞印刷用紙の改良は、一般印刷用紙の改良とは、かなり次元の異なる厳しいものとなっている。

【0004】新聞印刷についても、近年、印刷の高速化の要求、カラー紙面の要求、多品種印刷の要求、自動化の要求などの点から、新聞印刷へのコンピューターシステム導入と相まって、凸版印刷からオフセット印刷への転換が急速に進んできている。

【0005】このオフセット印刷の普及は、新聞印刷用紙に対して、凸版印刷用の新聞印刷用紙とは異なった品質を要求している。例えば、1)表面粘着性が小さいこと、2)ブランケットに紙粉の堆積が少ないこと、3)吸水抵抗性が適度に保たれていること、4)湿潤度があり、水切れなどが少ないこと、5)印刷インクのセッティングが適度であること、6)不透明性が高く、裏移りしないこと、7)摩擦係数が適度であることなどの品質である。要求されている品質の中でも、特に、1)表面粘着性の低下、及び2)紙粉対策としての表面強度の向上などは重要な課題となっている。

【0006】しかし、機械バルブ及び／またはDIPの含有率の高い新聞印刷用紙は、機械バルブの含有率が低く、広葉樹晒クラフトバルブ（以下、LBKPと略す。）の含有率が高い一般印刷用紙とは異なり、微細化した繊維が多く、紙粉の問題が発生しやすい。また、機械バルブの含有率が高い場合、微細化した繊維同士の結合力は弱く、紙表面の状態は粗であるので、紙表面から紙粉が脱落して印刷時にブランケットに紙粉の堆積が増加する傾向である。

【0007】新聞印刷用紙の軽量化については、例えば、1989年には、坪量 $46\text{g}/\text{m}^2$ の新聞印刷用紙が96%を占めていたのが、1993年には、坪量 $43\text{g}/\text{m}^2$ の新聞印刷用紙が約80%を占めるに至っている。軽量化の進展により、新聞印刷用紙の不透明度の低下、紙力の低下などの問題が生じている。そのため、このような不透明度の低下、紙力の低下などを補うために、無機や有機の填料、顔料を増配しなければならない。しかし、填料、あるいは顔料の増配は、用紙自体が薄く、軽くなっていることと相まって、填料、あるいは顔料をより脱離しやすくする。特に、湿し水を用いるオフセット印刷の場合には、湿し水がバルブの繊維間結合を緩和することから、その脱離の傾向はさらに大きいものとなっている。これらの脱離の傾向は、新聞印刷用紙の軽量化の進展ともなっており、さらに深刻な問題となってきており、例えば、坪量 $46\text{g}/\text{m}^2$ 未満の新聞印刷用紙の改良は、坪量 $46\text{g}/\text{m}^2$ 以上の新聞印刷用紙の改良より非常に困難である。

【0008】さらに、DIPの高配合化は、DIP由来の微細繊維、填料、あるいは顔料の増加を招き、軽量化と相まって、紙粉の増加、紙力の低下などの問題が生じる。これらの問題も、DIPの配合率が向上するほど、重大な問題となっている。

【0009】いずれにせよ、新聞印刷用紙の最近の傾向は、特に表面強度の点で大きなマイナス要因となっている。

【0010】新聞印刷用紙の表面強度の改良は、大別して非塗工による対策と塗工による対策の2つが知られている。

【0011】非塗工での対策は、原料配合の変更、抄紙条件の変更、紙力増強剤の増量などによる方法である。しかし、これらの対応策では、オフセット印刷用新聞印刷用紙への厳しい品質要求に対応することは困難な状況である。

【0012】これに対し、塗工による対策は、澱粉、化工澱粉（酸化澱粉、澱粉誘導体など）やポリビニルアルコールなどの表面処理剤を、新聞印刷用紙原紙に表面塗工（外添）する方法であり、表面強度の改良に有効な手段となっている。

【0013】新聞印刷用紙への表面処理剤の塗工は、経済的な側面から、オンマシーン塗工が一般的であり、高速塗工が可能な被膜形成転写方式であるゲートロールコーターが用いられているのが普通である。このゲートロールコーター方式の特徴は、例えば、紙バ技協紙 第43巻第4号（1989）p.36、紙パルプ技術タイムズVol.36No.12（1993）p20などに簡単にまとめられているが、一般印刷用紙で用いられている2本ロールサイズプレス方式と比較して、塗工液をより表面にとどめることが可能であり、紙表面の改良に効果的である点にある。すなわち、2本ロールサイズプレス方式では、原紙は、塗工液のボンド（液溜り）中を通過するため、塗工液の原紙への浸透が非常に大きいのに対し、ゲートロールコーター方式では、塗工液があらかじめ被膜を形成し、その膜が転写されるため、塗工液の原紙への浸透があまり起こらない。そのため、ゲートロールコーター方式では、塗工材料が原紙表面にとどまる傾向があり、効率良く紙表面を改良することが可能である。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述したように、新聞印刷用紙の最近の傾向（軽量化、あるいはDIPの高配合化の進展）は、表面強度の点で大きなマイナス要因となっており、塗工による対策においても表面処理剤の塗布量を増加させる必要がでてきている。しかし、従来から常用されている澱粉、加工澱粉やポリビニルアルコールなどの表面処理剤を多量に用いた場合、表面強度の向上効果は認められるものの、その表面処理剤が水で湿潤された状態では表面粘着性を示すため、新聞印刷用紙の製造時、あるいは印刷時に、表面粘着性に起因するトラブル（いわゆる「ネッバリ」と呼ばれる現象）を起こす問題があった。また、このネッバリ問題は、ゲートロールコーターのようなフィルム転写方式で塗工を行った場合、2本ロールサイズプレスと比較して、より顕著で、深刻な問題であった。

【0015】従って、ゲートロールコーターのようなフィルム転写方式による塗工によって、新聞印刷用紙における表面強度の改善（紙粉の抑制）と表面粘着性（ネッ

バリ）を小さくすることを両立させることは困難であり、実際は原料及び内添の工程から紙粉の発生を抑制すること、あるいはネッバリの少ない新たな表面処理剤の塗工により対処しているのが現状である。

【0016】この点に関し、例えば、特開平6-57688号公報、及び特開平6-192995号公報などに、表面処理剤に添加して剥離性を改善するような粘着防止剤が開示されている。すなわち、特開平6-57688号公報では、有機フルオロ化合物から成る粘着防止剤が、一方、特開平6-192995号公報では、置換コハク酸及び／または置換コハク酸誘導体を有効成分とする粘着防止剤が開示されている。これらの粘着防止剤は、表面処理剤の塗布量を増やすのに有効である。しかし、これらの粘着防止剤の使用は、1)塗工材料が表面処理剤と粘着防止剤の2成分になるためか、塗工時の泡立ちが著しい、2)コスト上昇の要因になるなどの欠点があった。

【0017】特開平5-59689号公報、特開平5-295693号公報には、ポリビニルアルコールとポリエーテル化合物から成る紙用サイジング剤が開示されている。特に、特開平5-59689号公報には、エチレンオキサイドとプロピレンオキシサイドのブロック共重合体とポリビニルアルコールから成る組成物を新聞印刷用紙原紙に塗布すると、表面強度が改良され、かつオフセット印刷時の粘着性の低い新聞印刷用紙が得られることが開示されている。この組成物は、澱粉類やポリビニルアルコールを単独で塗工した場合に比べて、剥離性の点で、ある程度改善を図ることが可能であるものの、さらなる軽量化、DIP高配合化が進んだ場合、満足の行く表面強度と剥離性を得ることはできなかった。

【0018】そこで、本発明では、表面粘着性（ネッバリ）が小さく、かつ紙粉が抑制されたオフセット印刷用紙特にオフセット新聞印刷用紙の提供を課題とした。

#### 【0019】

【課題を解決するための手段】上記課題は、印刷用原紙に、下記の成分Aおよび成分Bの2成分、もしくは成分Cを加えた3成分を主体とする表面処理剤を含有した塗工層を設けることにより、紙粉の発生及びネッバリが少なくなることを見出し、本発明の課題を解決した。

成分A：澱粉類あるいはポリビニルアルコール

成分B：コロイダルシリカ

成分C：酸化チタン

【0020】印刷用紙原紙に、成分A、B、Cを各々単独で塗工しても、表面強度の向上及び表面粘着性の低下を同時に達成することはできなかった。

【0021】コロイダルアルミナあるいはコロイダルシリカを表面処理剤として使用した例としては、特開平4-12879号公報に、合成フィルム等の各種印刷対象物にコロイダルアルミナ100重量部に対して界面活性剤5重量部以下である水分散体を塗布して印刷することが開示されている。特開平4-327297号公報には、ウイスキーと共に

コロイダルアルミナ及びコロイダルシリカを配合した防滑剤が開示されている。特開平6-48022号公報には、感圧紙のトナー複写の定着を向上させるために、無機コロイドのコーティング組成物としてコロイダルアルミナ及びコロイダルシリカを記載されている。さらに、段ボール用板紙の摩擦係数を増加させて滑りを防止するために、コロイダルシリカを用いることが、井上らによって述べられている(M. Inoue, N. Kurunagu, and P. Aroca, Tappi Journal, 72(12), 81-85, 1990)。

【0022】同様に、C. H. フレッチャーはコロイダルシリカを紙の摩擦増加材料として用いることを“コロイダルシリカの利用による滑り防止処理”と題する報告の中で論じている(C. H. Fletcher, Tappi Journal 1973, 56(8), 81-85参照)。

【0023】米国特許第3,389,100号には、シリカのエアゲルを紙箱用印刷インクの滑り防止に用いることが開示されている。

【0024】その他、コロイダルシリカを内添用に使用してリテンションを向上させる記載の文献が多くある。しかしながら、印刷用紙特に新聞印刷用紙における表面物性を改善することを目的とした記載は見られない。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明するが、説明は本発明が最も有効に作用する新聞印刷用紙を例として記載した。

【0026】本発明の表面処理剤で用いられる成分Aは、澱粉類あるいはポリビニルアルコールである。澱粉類としては、酸化澱粉、エステル澱粉、ヒドロキシエチル澱粉、酵素変性澱粉、ジアルデヒド澱粉、冷水可溶性澱粉などの変性澱粉、あるいは生澱粉に過酸化剤等を混合し煮沸時に適当な分子量とする薬品添加型澱粉(日本食品(株)製TCS、日本コーンスターチ(株)製PAS等)である。これらの中で、酸化澱粉、カチオン化澱粉が好ましく使用することができる。

【0027】本発明の表面処理剤で用いられる成分Bは、通常、無水ケイ酸を30~40%含有し、酸化ナトリウムとして換算したナトリウムの含有率は1%以下で、pHは9.5~10.5のコロイダルシリカである。無水ケイ酸は水分散液中で $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ の形であり、粒径5~20nmの超微粒子となっており、粒径が非常に小さいので容易に浸透し、吸着力あるいは付着力が強くなる。

【0028】本発明の表面処理剤で用いられる成分Cは、紙用あるいはコンデンサー用で通常使用される、比重3.8~4.2程度の酸化チタンである。結晶の形態は、本発明の成分Bとして使用するコロイダルシリカと併用するので、ルチル型あるいはアナターズ型のいずれもが使用できる。

【0029】成分Aに対する成分Bの所要量は、成分Aの種類、原紙の組成、原紙中の内添剤の量と種類等により変動するが、少なくとも5重量%は必要である。5重量

%以上添加することで、表面粘着性が改善される。通常15~30重量%で表面強度と表面粘着性のバランスを適当なものとすることができる。

【0030】本発明で用いる新聞印刷用紙原紙は、グラウンドバルブ(GP)、サーモメカニカルバルブ(TM P)、セミケミカルバルブなどのメカニカルバルブ(M P)、クラフトバルブ(KP)に代表されるケミカルバルブ(CP)及びこれらのバルブを含む故紙を脱墨して得られる脱墨バルブ(DIP)及び抄紙工程からの振紙を離解して得られる回収バルブなどを、単独、あるいは任意の比率で混合したものである。本発明の効果が顕著なのは、坪量 $37\text{g}/\text{m}^2 \sim 43\text{g}/\text{m}^2$ 未満に抄造した原紙である。坪量 $46\text{g}/\text{m}^2$ 以上の原紙の場合、その原紙は、表面強度を十分に持っていると考えられ、また、オフセット印刷時における湿し水に起因する用紙の寸法変化、あるいは強度低下も無視できる程度であると考えられるので、必ずしも、薬品の外添により表面強度を改良する必要はない。

【0031】一方、本発明で用いる原紙のDIPの配合率については、任意の範囲(0~100重量%)で配合すればよい。最近のDIP高配合化の流れからすると、30~100重量%の範囲がより好ましい。特に、DIPを80重量%以上配合した用紙に対し、本発明は有効である。

【0032】この新聞印刷用紙原紙は、填料としてクレー、シリカ、タルク、炭酸カルシウムなどの無機填料、あるいは合成樹脂(塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、スチレン/ブタジエン系共重合体系樹脂など)などから製造される有機填料を添加できる。特に中性抄紙には、炭酸カルシウムが有効である。

【0033】また、必要に応じて、ポリアクリルアミド系高分子、ポリビニルアルコール系高分子、カチオン化澱粉、尿素/ホルマリン樹脂、メラミン/ホルマリン樹脂などの紙力増強剤；アクリルアミド/アミノメチルアクリルアミドの共重合物の塩、カチオン化澱粉、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサライド、アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム共重合物などの水溶性あるいは歩留まり向上剤；強化ロジンサイズ剤(ロジンに無水マレイン酸、あるいは無水フマル酸を付加させて部分マレイン化、もしくはフマル化ロジンとし、アルカリで完全けん化して溶液としたもの)、エマルジョンサイズ剤(部分マレイン化、あるいはフマル化ロジンを、ロジン石鹸、あるいは各種界面活性剤を乳化剤として用い、水に分散させたもの)、合成サイズ剤(ナフサ留分から得られる $\text{C}_{25} \sim \text{C}_{30}$ 留分を共重合した石油樹脂を用いたサイズ剤)、反応性サイズ剤(AKD、アルケニルコハク酸無水物)などのサイズ剤；硫酸アルミニウム(硫酸バンド)、耐水化剤、紫外線防止剤、退色防止剤などの助剤などを含有してもよい。この原紙の物性は、オフセット印刷機で印刷できるものである必要があり、通常の新

新聞印刷用紙程度の引張り強度、引裂き強度、伸びなどの物性を有するものであればよい。

【0034】また、本発明の新聞印刷用紙原紙は、酸性の新聞印刷用原紙であってもよいし、中性あるいはアルカリ性新聞印刷用原紙であってもよい。

【0035】本発明の新聞印刷用紙は、新聞印刷用紙原紙の片面、あるいは両面に本発明の表面処理剤を含む塗布液をオンマシーン塗工機により外添することにより製造される。

【0036】本発明の表面処理剤の塗布量は、製造される印刷用紙に対して求められる表面強度付与の程度に応じて決定されるべきであり、特に限定されるものではないが、表面強度付与の観点からすれば、本発明の組成物は、その塗布量（言い換えれば、成分A、成分B及び成分Cの固形分量の合計）が $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ （両面あたり）の範囲で、有効にその効果を発揮する。塗布量が $0.3 \text{ g/m}^2$ 未満では、本発明の組成物が十分なバリアー層を形成できないためか、紙粉堆積の改良が不十分である。他方、塗布量を $1.0 \text{ g/m}^2$ より高くしても、例えば、著しく表面粘着性（ネッパリ）が悪化するなどの問題が生じる。また、コスト的にも不経済である。新聞印刷用紙への適用を考えた場合、前述したように、表面強度向上、および粘着性の2者をバランスよく改良することが必要であり、その2者を総合的に考慮すれば、本発明の組成物の塗布量（言い換えれば、成分A、成分B及び成分Cの固形分量の合計）は、 $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ （片面あたり）の範囲が最も望ましい。

【0037】本発明の組成物は、塗工機として、ゲートロールコーター、ブレードメタリングコーター、ロッドメタリングコーターなどの被膜転写型のコーターを用いるのが好ましく、特に、ゲートロールコーターを用いる時、その効果を大きく発揮する。すなわち、前述したように、従来用いられている表面処理剤は、ゲートロールコーターでは、十分な表面強度を持たせると粘着性に問題が生ずるものであったが、本発明の表面処理剤は、この方式でも、前述の塗布量領域で、抄紙速度 $600 \sim 1800 \text{ m/分}$ の範囲でオンマシーン塗工することにより効率よく表面強度とともに、表面粘着性も改善することが可能である。

【0038】また、本発明の表面処理剤は、ゲートロールコーター塗工適性にも優れているので、新聞印刷用紙原紙に、ゲートロールコーターにより両面塗工を行うのが最も望ましい。当然のことながら、生産性の点から、コーターは、オンマシーンコーターが望ましいのは言うまでもない。

【0039】新聞印刷用紙の場合、用紙の表面の平滑度は低く、外添（特に、ゲートロールコーター方式）により、比較的低塗布量領域では、用紙表面に無機的なバリアー層を設けることが困難であるとされてきた。しかしながら、本発明の表面処理剤は、抄紙速度 $600 \sim 1800 \text{ m/分}$ と高速の抄紙速度で、かつ比較的低塗布量でも、粘着性の少ない表面強度及びセット性付与効果が認められるという優れた特徴がある。

【0040】本発明の表面処理剤を含有する塗工層を設けた新聞印刷用紙は、摩擦係数の低下は認められない。従って、特に防滑剤を配合させる必要はない。新聞印刷用紙に適用した場合、製造される新聞印刷用紙の動摩擦係数は、 $0.40 \sim 0.70$ の範囲にあることが望ましい。

【0041】本発明の表面処理剤を含有する塗工層を設けた新聞印刷用紙は、表面強度を広い範囲でコントロールすることが可能なので、印刷時に使用する各種インクに幅広く対応することができる。例えば、油性インク中に湿し水を混入させたエマルジョンインクなどの特殊インク、水なし平版用のタック性の高いインクなどへの対応も可能である。

【0042】前述したように、新聞印刷用紙の改良は、一般の上質系印刷用紙と比較して、困難である。そのため、一般印刷用紙用の技術と、新聞印刷用紙用の技術に直接転用するには無理がある。しかしながら、逆に、新聞印刷用紙用の技術を一般印刷用紙用の技術に転用するのは、比較的容易である。それ故、本発明の表面処理剤は、新聞印刷用紙に限らず、一般印刷用紙に適用することも可能であり、新聞印刷用紙の場合と、同様な効果を得ることができる。

【0043】

【作用】本発明は、印刷用紙原紙に、澱粉類（成分A）とコロイダルシリカ（成分B）を併用した表面処理剤の塗工層を設けることにより、特に新聞印刷用紙原紙に成分Aに対し $5 \sim 30$ 重量%の成分Bを添加した塗工液を $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ （片面あたり）ゲートロール塗工することにより、表面強度、表面粘着性をバランスよく改良した高速オフセット印刷に適した印刷用紙を得ることができる。

【0044】その理由については、明確な理由は、未だ解明されていないが、以下のように推定される。本発明の表面処理剤の成分Aは、主として表面強度を向上させる。また、成分Bは主として表面粘着性を改善し、耐水性を向上させると考えられる。すなわち、成分Aと成分Bからなる混合被膜がオフセット印刷に必要な吸水性、耐水性、摩擦特性を保持しつつ原紙に、紙表面強度と非粘着性層を付与するものと考えられる。

【0045】さらに、成分Cが加わることで、成分C中の酸化チタン粒子は成分Bと、紙表面上で無機コンプレックス化して光学的に有効な反射層となり、少量の添加でも不透明性被膜形成に非常に有利に働いていると考えられる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を、実施例及び比較例に従って、詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、説明中、部及びパーセントは、それ

それ重量部及び重量パーセントを示す。

【0047】＜塗布液の調製：成分A＋成分B＞本発明の成分Aに該当する澱粉類あるいはポリビニルアルコールの水溶液と成分Bのコロイダルシリカ水溶液を所定の比率で加え混合することにより、本発明の表面処理剤を調製した。混合した時に、エマルジョン化した溶液や不溶性の沈殿物を生じる塗布液は、ゲートロール塗工を行う際に好ましくない。長時間ロールを通過してる間にガムアップする可能性がある。そこで、澱粉類の水溶液（成分A）とコロイダルシリカ水溶液（成分B）を所定の比率で加え、混合した溶液を、マローンテスト機（熊谷理機社製）を用いて機械的シェアー（1000回転、30分）に掛けガムアップテストを行ったところ、ガムアップは全く見られなかった。従って、本発明の表面処理剤はゲートロール塗工液として最適である。

【0048】＜新聞印刷用紙原紙の製造＞DIP（脱墨バルブ）35部、TMP（サーモメカニカルバルブ）30部、GP（グランドバルブ）20部、KP（クラフトバルブ）15部の割合で混合解離し、フリーネスを200mに調製した混合バルブをベルベフォーマー型抄紙機にて、抄紙速度1100m/分～1200m/分で抄紙し、未サイズ、ノーカレンダーの新聞印刷用紙原紙を得た。この原紙は、坪量43g/m<sup>2</sup>、密度0.65g/cm<sup>3</sup>、白度度51%、平滑度60秒、静摩擦係数0.45、動摩擦係数0.56であり、一般の新聞印刷用紙と同等の原紙であった。また、この原紙は、内添サイズ剤を含まず、吸水抵抗性は、点滴吸水度法で5～7秒であった。

【0049】〔実施例1～3〕成分Aとして酸化澱粉（商品名：SK-20、日本コーンスターチ製）の10%水溶液に、成分Bとしてコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス40、日産化学工業製）の10%水溶液を配合比5：1（固形分重量比）となるように加え、濃度2%、4%、6%の各塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、プレーンのメイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、3種類の新聞印刷用紙を得た。

【0050】〔比較例1～3〕実施例1で使用した酸化澱粉の10%水溶液（成分A）のみを希釈して濃度2%、4%、6%の各塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、メイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、3種類の新聞印刷用紙を得た。

【0051】実施例1～3及び比較例1～3の新聞印刷用紙について、塗布量、剥離強度、表面強度を以下に示す方法にて測定した。その結果を表1に示す。

塗布量の測定：10cm×10cmの試料を裁断し、蒸留水50mlに加え、沸騰湯浴中で1時間保持し、澱粉あるいはポリビニルアルコールの抽出を行った。濾過後、濾液を100mlに希釈し、その中の10mlをサンプリングし、澱粉の場合は、2N-塩酸2.5ml、ヨウ化カリウム

／ヨウ素溶液2.5mlを加え、全量を50mlに希釈する。580nmの吸光度を測定し、予め作成した検量線より澱粉量を算出した。ポリビニルアルコールの場合は、同様に10mlをサンプリングし、2N-塩酸2.5ml、4%ホウ酸15mlを加え、10～15分放置後、ヨウ化カリウム／ヨウ素溶液5mlを加え、全量を50mlに希釈する。20分後に680nmの吸光度を測定し、予め作成した検量線よりポリビニルアルコール量を算出した。得られた澱粉量あるいはポリビニルアルコール量と塗布液の混合比より逆算して塗布量を求めた。

剥離強度の測定：新聞印刷用紙を4×6cmに2枚切り取り、塗工面を温度20℃の水に5秒間浸せき後、塗工面同士を密着させた。外側両面に新聞印刷用紙原紙を重ね、50kg/m<sup>2</sup>の圧力でロールに通し、25℃、60%RHで24時間調湿した。3×6cmの試料片とした後、引っ張り試験機で、引っ張り速度30mm/分の条件で測定を行った。初期の剥離強度の高い値をピーク値とした。次に安定した剥離強度の値を安定値とした。剥離強度の測定値が大きいほど、剥がれにくい（逆の言い方をすると、粘着性が強い）ことを意味する。本発明の新聞印刷用紙では、剥離強度が15.0gf/3cm以下のものを、“剥離性が良好である、即ち表面粘着性が少ない”とした。

表面強度の測定：表面強度は、2種類の測定方法、すなわちブリュフバウ印刷試験

機による印刷強度の測定、およびFRT（Fiber rising test）の測定を行い、測定値が両方とも良いものを“表面強度に優れている”とした。

・表面強度A（ブリュフバウ印刷試験機による印刷強度）

ブリュフバウ印刷試験機のゴムロールに紅インキ（大日本インキ化学工業（株）製）のをせ、新聞印刷用紙（印刷面積：4×20cm）に、印圧：15N/m、印刷速度：6.0m/秒で塗布した。塗布時におけるゴムロールと新聞印刷用紙が剥がれる際の機械の立上りの個数を、顕微鏡で測定した。測定値が小さいほど、表面強度が強いことを意味する。本発明では、繊維の立上りの個数が20個以下を“表面強度に優れている”とした。

・表面強度Bの測定（FRT）

新聞印刷用紙をマシーン方向に、300mm×幅35mmに切り取り、表面解析装置FIBR 1000（Fibro system AB製）を用いて、一定面積（1m<sup>2</sup>）における繊維の0.1mmより長い毛羽立ちの数を求めた。測定値が小さいほど、表面強度が優れていることを示しており、オフセット印刷時の紙粉堆積と相関がみられる。本発明の新聞印刷用紙では、1m<sup>2</sup>当たりの毛羽立ちの数が22個以下のものを、“表面強度が安定しているために、オフセット印刷時の紙粉堆積が少ない”とした。

【0052】

【表1】



	塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	剥離強度 (安定値) ( $\text{g}/3\text{cm}$ )	剥離強度 (ピーク値) ( $\text{g}/3\text{cm}$ )	表面強度A 値	表面強度B 値
実施例1	0.60	2.7	7.0	38	51
実施例2	1.25	5.0	28.8	19	20
実施例3	1.51	11.6	87.8	14	17
比較例1	0.66	3.0	9.7	40	53
比較例2	1.28	6.1	43.7	20	21
比較例3	1.54	22.1	96.9	15	18

表1に示すように、酸化澱粉にコロイダルシリカを添加することによって明らかに剥離強度が低く、表面強度も十分な値である。

【0053】〔実施例4〕成分Aとして酸化澱粉（商品名：SK-20、日本コーンスターチ製）の代わりに10%水溶液ポリビニルアルコール（商品名：NP-6、クラレ製）と、成分Bとして10%コロイダルシリカ水溶液を5:1の比率で加え、濃度3%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、メイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0054】〔実施例5〕成分Aとしてポリビニルアルコールの銘柄をクラレ製NP-6の代わりにクラレ製PVA117を用いた他は、実施例2と同様にして新聞印刷用紙を得た。

【0055】〔比較例4〕10%水溶液ポリビニルアルコ

表2

	塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	剥離強度 (安定値) ( $\text{g}/3\text{cm}$ )	剥離強度 (ピーク値) ( $\text{g}/3\text{cm}$ )	表面強度A 値	表面強度B 値
実施例4	0.11	5.1	35.4	19	19
実施例5	0.12	13.0	65.6	17	19
比較例4	0.12	8.2	48.5	19	20
比較例5	0.13	15.2	85.0	18	19

【0059】表2に示したようにポリビニルアルコールにコロイダルシリカを添加することによって、剥離強度が低く、表面強度も十分であった。

【0060】〔実施例6～8〕酸化澱粉（商品名：SK-20、日本コーンスターチ製）の10%水溶液（成分A）に配合比5:1（固形分重量比）でコロイダルシリカ水溶液（成分B、商品名：スノーテックス40、日産化学工業製）を加え、濃度8.36%、7.80%、7.10%の各塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、3種類の新聞印刷用紙を得た。

10\*ール（商品名：NP-6、クラレ製）のみを希釈して濃度3%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、メイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0056】〔比較例5〕10%水溶液ポリビニルアルコール（商品名：PVA117、クラレ製）のみを希釈して濃度3%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、メイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0057】実施例4～5及び比較例4～5で得られた新聞印刷用紙について、塗布量、剥離強度、表面強度を測定した。結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

【0061】〔比較例6～8〕酸化澱粉（商品名：SK-20、日本コーンスターチ製酸化澱粉）の10%水溶液のみを溶解し、濃度8.37%、7.79%、7.01%の各塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、3種類の新聞印刷用紙を得た。

【0062】実施例6～8及び比較例6～8で得られた新聞印刷用紙について、塗布量、剥離強度、表面強度を測定した。結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

13  
表3

	塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	剥離強度 (安定値) ( $\text{gf}/3\text{cm}$ )	剥離強度 (ピーク値) ( $\text{gf}/3\text{cm}$ )	表面強度A 個	表面強度B 個
実施例6	0.13	5.0	42.0	—	—
実施例7	0.15	6.3	43.0	—	—
実施例8	0.23	6.5	45.0	13	16
比較例6	0.13	15.0	60.0	—	—
比較例7	0.17	15.0	60.0	—	—
比較例8	0.23	14.0	67.0	14	18

【0064】表3に示したように酸化澱粉にコロイダルシリカを添加した表面処理剤をゲートロールコーターで塗工した新聞印刷用紙は剥離強度が低く、表面強度も十分であった。

【0065】〔実施例9〕成分Aとして酸化澱粉の代わりに10%水溶液カチオン澱粉（商品名：SRS-S1、日本コーンスターチ社製）と成分Bとして10%コロイダルシリカ水溶液を5：1の比率で加え、濃度3%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、メイヤーバーを用いて塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0066】〔比較例9〕10%カチオン澱粉水溶液（商品名：SRS-S1、日本コーンスターチ社製）のみを希釈して濃度3%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、メイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0067】実施例9及び比較例9で得られた新聞印刷用紙について、塗布量、剥離強度、表面強度を測定した。結果を表4に示す。

【0068】

〔表4〕

表4

	塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	剥離強度 (安定値) ( $\text{gf}/3\text{cm}$ )	剥離強度 (ピーク値) ( $\text{gf}/3\text{cm}$ )
実施例9	0.11	11.7	51.0
比較例9	0.12	14.2	84.7

【0069】表4に示したようにカチオン澱粉にコロイダルシリカを添加することによって剥離強度が低くなった。また、表面処理剤の熱水抽出量も少なくブランケットへの転移が少なかった。

【0070】〔実施例10〕酸化チタン（成分C：製紙用酸化チタン微粉末（商品名：タイベークW-10石原産業製、X線粒径150nm）と10%コロイダルシリカ水溶液（成分B、商品名：スノーテックス40、日産化学工業製）を予め固形分として1：1の比率で混合した分散液を作製し、この分散液を酸化澱粉（商品名：SK-20、日本コーンスターチ製）の10%水溶液（成分A）に配合比2：1（固形分重量比、成分A：成分B+成分C=2：1）の割合で加えた。成分A、B、Cの3者を含む塗布液を希釈して最終的に濃度6%に調製した。得られた

塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ブレーンのメイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。この時の塗布量は $1.40\text{g}/\text{m}^2$ であった。剥離強度のピーク値は $75\text{g}/3\text{cm}$ 、安定値は $10.5\text{g}/3\text{cm}$ であり、酸化チタンを表面処理剤に添加することによって、剥離強度はさらに低下した。また、酸化澱粉のみを塗工した比較例は不透明度の低下が見られたが、本実施例では不透明度の低下は見られなかった。

【0071】〔実施例11〕実施例10において成分Aとして酸化澱粉SK-20の代わりにカチオン澱粉（商品名：SRS-S1、日本コーンスターチ製）10%水溶液を使用して成分A、B、Cの3者を含む塗布液を作製し、希釈して濃度6%に調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ブレーンのメイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。この時の塗布量は $1.34\text{g}/\text{m}^2$ であった。剥離強度のピーク値は $55\text{g}/3\text{cm}$ 、安定値は $8\text{g}/3\text{cm}$ であり、酸化チタンを表面処理剤に添加することによって、剥離強度はさらに低下した。また、カチオン澱粉を主成分とした塗工においても酸化チタンの複合添加により不透明度の低下は見られなかった。また、表面処理剤の熱水抽出量も少なくブランケットへの転移が少ないので、ロングランのオフセット印刷に適している。

【0072】また、得られた新聞印刷用紙の動/静摩擦係数については、本発明の組成物を塗布した場合、得られた新聞印刷用紙の動/静摩擦係数は向上する傾向であった。従って、脱墨工程で使用される脂肪酸などの滑剤的材料が多く残留するDIPを使用する場合には、本発明の組成物を塗布することは、摩擦係数を向上させるためには有効である。例えば、実施例1の組成物を塗布した新聞印刷用紙では、動摩擦係数=0.51、静摩擦係数=0.50であった。一方、比較例1の濃度6%の酸化澱粉を塗布した新聞印刷用紙では動摩擦係数=0.60、静摩擦係数=0.56であり、本発明の表面処理剤を塗布することによって明らかに摩擦係数が向上した。なお、動/静摩擦係数の測定は、JAPAN TAPPI No.30-79（紙および板紙の摩擦係数試験方法）に従った。

【0073】

〔発明の効果〕澱粉類あるいはポリビニルアルコール、及びコロイダルシリカの2成分を主体とする新規表面処

理剤の開発によって、剥離強度（ネッバリ）を抑制し、紙粉の発生をも抑制した新聞印刷用紙が得られた。本発明の表面処理剤をゲートロールコーターで塗工することにより、紙粉の発生が抑制され、表面強度、および剥離性をバランスよく有した印刷用紙を得ることが可能とな\*

\* った。特に、新聞印刷用紙においては、連続高速オフセット印刷に適したものが得られる。さらに、本発明の表面処理剤の塗布量、配合比、材料の種類などを任意に変えることにより、幅広い品種に対応することも容易である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高野 俊幸  
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 南 敏明  
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙  
株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4L055 AC09 AC18 AC19 AC48 AC64  
AH02 AH37 AH50 EA04 EA08  
EA32 FA11 FA13 GA16 GA19

## P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/03618	国際出願日 (日.月.年) 05.06.00	優先日 (日.月.年) 19.08.99	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. <sup>7</sup> D21H19/40			
出願人 (氏名又は名称) 日本製紙株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☒ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 14.03.01	国際予備審査報告を作成した日 25.10.01		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  川端 康之	4S	9829
電話番号 03-3581-1101		内線 3473	